

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 57-027788

(43) Date of publication of application: 15.02.1982

(51) Int.CL

B41M 5/26  
611B 7/24  
611C 13/04

(21) Application number: 55-102101

(71) Applicant: ASAHI CHEM IND CO LTD

(22) Date of filing: 25.07.1980

(72) Inventor: NAKAO MASABUMI  
MORI KOICHI

## (54) INFORMATION RECORDING MEMBER

## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a heating mode recording member having a high recording sensitivity, a high S/N ratio for recorded information, good stability, and a low toxicity, by providing a layer consisting of a specific metal and a specific metal compound on an upper layer of a low-toxic metallic recording layer provided on a base material.

**CONSTITUTION:** On the surface of a base plate or film, e.g., of polyester or polymethylmethacrylate, a metal oxide stabilizing layer, e.g., of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, PbO, ZnO, MgO, TiO<sub>2</sub>, or CeO<sub>2</sub>, and a low-toxic metallic recording layer, e.g., of In, Bi, Sn, or Pb, are laminated in this order and then on an upper layer of the recording layer, a metal/metal compound mixed layer, e.g., a mixture of Al, Si, Ti, V, Mn, Fe, etc. with SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc. is provided to manufacture an information recording member suitable for a heating mode recording method.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭57-27788

⑫ Int. Cl. <sup>3</sup> B 41 M 5/26 G 11 B 7/24 G 11 C 13/04	識別記号 厅内整理番号 6906-2H 7247-5D 7343-5B	⑬ 公開 昭和57年(1982)2月15日 発明の数 1 審査請求 未請求
---	---	---

(全 7 頁)

⑭ 情報記録用部材

⑮ 特 願 昭55-102101  
 ⑯ 出 願 昭55(1980)7月25日  
 ⑰ 発明者 中尾正文  
 富士市鮫島2番地の1旭化成工業株式会社内

⑱ 発明者 森晃一

富士市鮫島2番地の1旭化成工業株式会社内  
 ⑲ 出願人 旭化成工業株式会社  
 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
 ⑳ 代理人 弁理士 阿形明

明細書

1. 発明の名称 情報記録用部材

2. 特許請求の範囲

1 基板上に金属酸化物安定化層、低毒性金属記録層を順次積層した構造を有する情報の記録用部材において、該記録層の上層部に金属と金属化合物とから成る混合層を有することを特徴とする情報記録用部材。

2 混合層を形成する金属が、Al、Si、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Sr、Y、Zr、Nb、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sn、Sb、La、Hf、Ta、Re、Ir、Tl、Pb、Bi、Dy、Er、Gd、Nd、Pr又はSmの酸化物もしくはフッ化物又はこれらの混合物である特許請求の範囲第1項記載の部材。

3 混合層を形成する金属化合物が、Be、B、Mg、Al、Si、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、

Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Sr、Y、Zr、Nb、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sn、Sb、Ba、La、Hf、Ta、Re、Ir、Tl、Pb、Bi、Dy、Er、Gd、Nd、Pr又はSmの酸化物もしくはフッ化物又はこれらの混合物である特許請求の範囲第1項記載の部材。

3. 発明の詳細な説明

本発明はヒートモード記録法に好適な情報記録用部材に関するものである。

従来、レーザー光線などの高密度エネルギーをスポットに集束させて記録媒体に照射し、媒体の一部を融解変形したり、蒸発除去したりして記録する方法が、ヒートモード記録法として知られている。

このヒートモード記録法は、薬品などの処理液を必要としないドライタイプであること、リアルタイム記録であること、高速かつ高コントラストで大容量記録が可能であること、及び情報の追加書き込みができるなど多くの利点を有しているの

で、マイクロ画像、COM、ビデオディスク、コンピューターメモリーなど幅広い応用が考えられている。

これまでに知られているヒートモード記録法には、情報をレーザー光線による物質の化学的变化例えば酸化度の変化、光の吸収率あるいは反射率の変化として記録するものと、レーザー光線を照射して記録媒体を部分的に蒸発、変形させてできる孔として記録するものがある。前者の記録法においては、その記録材として金属酸化物が用いられているが、これは、一般にその記録感度が低く、光の吸収率あるいは反射率の変化比率が小さいため、高いS/N(信号/雑音)比を得られない欠点がある。他方、後者の記録法においては、記録材として染料や色素を含有したプラスチックあるいは金属が単一膜層として用いられるか、これに上部保護層を付加して用いられている。しかしながら、いずれのものも、その安定性、毒性あるいはS/N比などの点で問題があつた。

本発明者らは、記録感度が高く、記録された情

報が高いS/N比を示し、安定性が良好で、かつ低毒性のヒートモード記録用部材を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、基体上に設けた低毒性金属記録層の上層部に特定の金属及び金属化合物から成る層を設けることにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至つた。

すなわち、本発明は基板上に金属酸化物安定化層、低毒性金属記録層及び混合層の構造を有する情報の記録用部材において、該記録層の上層部に金属と金属化合物とから成る混合層を有することを特徴とする情報記録用部材を提供するものである。

本発明の部材において、金属酸化物安定化層、低毒性金属記録層及び混合層の支持体である基板としては、ガラス、マイカ、アルミニウム合金などの無機材料又はポリエステル、ポリプロピレン、ポリガーポネット、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレートなどのポリマー、あるいはこれらの変性ポリマー、コボ

リマー、ブレンド物などの有機材料から成るフィルム又は板をあげることができる。ビデオディスクなどのように基板自体の表面平滑性が信号のS/N比に大きな影響を与える場合には、別の基板上に上記の材料をスピンドルなどで均一に塗布した基板を用いることが好ましい。

特に好ましく用いられる基板としては、ポリエステル又はポリメチルメタクリレートから成る板及びフィルムをあげることができる。

本発明の部材は、この基板の上面に金属酸化物層を有している。

金属酸化物安定化層を形成するために用いられる金属酸化物としては、Be, B, Mg, Al, Si, Ga, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Sr, Y, Zr, Nb, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Sb, Ba, La, Hf, Ta, Re, Ir, Tl, Pb, Bi, Dy, Er, Gd, Nd, Pr, Smなどの金属の酸化物、特にSi, Al, Ge, Sb, Zr, Ta, Bi, Pb, Zn, Li, Mg, Ti, La, Ce, Y, Dy, Er, Gd, Hf, Sm, Cr, Nd, Prなど

の金属の酸化物が好ましく用いられる。

特に好ましい金属酸化物としては、 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{LiO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ をあげることができる。

金属酸化物安定化層は、これらの金属酸化物の二種類以上を用いて、異種金属酸化物の2層構造にすることが情報記録として形成される孔の形状を整え、その安定性を図るうえで好ましい。

金属酸化物安定化層を形成する方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、プラズマ蒸着法などの薄膜形成技術を適用することができる。また、異なる单一金属からなるターゲットの複数個や、2種以上の金属を含むターゲットを用い、空気、酸素、酸素-アルゴンなどの気体による反応性スパッタリングによつても形成することができる。

薄膜の形成方法、例えば高真空下での電子ビーム蒸着において、低級酸化物、例えば $\text{GeO}_{1\sim 2}$ が

金属酸化物安定化層に含まれる場合があるが、本発明の目的を妨げない範囲において差し支えない。

このような低級酸化物の生成を防止するには、酸素、空気、酸素-アルゴンなどの気体をリークして低真空下で蒸着するなどの方法がある。

金属酸化物安定化層の膜厚は、用いる化合物の種類にもよるが、厚過ぎるとクラックを生じたりするので、 $10\text{ \AA} \sim 10000\text{ \AA}$ 、特に $20\text{ \AA} \sim 300\text{ \AA}$ の範囲が好ましい。

本発明の部材は、この金属酸化物安定化層の上面に低毒性金属記録層を有している。

この金属記録層を構成する金属としては、記録材料としてすでに知られている全ての金属を用いることができるが、本発明の目的に従い低毒性の金属、例えば In, Bi, Sn, Zn, Pb, Mg, Au, Ge, Ga, Sb, Rh, Mn, Al などが好ましく用いられる。そのなかでも、In, Bi, Sn, Pb などは低融点であり低反射率なので記録感度が高く、特に好ましい。また、このような金属を、共晶を生じ融点が低下するような組合せて、2種以上組

み合せて用いてもよい。

本発明において、金属記録層は、単一層であつても、複数層であつてもよい。特に2種以上の金属を組み合せて用いる場合には、2種以上の金属の合金からなる単一層であつても、数種類の单一金属層が積層された複数層であつてもよい。記録された情報の孔形状を特に乱れのないものとするためには、数種類の单一金属層を積層したものが好ましい。

金属記録層には、本発明の目的を損わない限り、用いた金属の酸化物、特に低級酸化物を少量含んでいてもよい。

この金属記録層は、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、電気めつき、無電解めつき、プラズマ蒸着などの薄膜形成技術によつて形成しうる。

これらの金属記録層の形成方法のうち、真空蒸着法が簡単でかつ再現性がよいので好ましいが、金属記録層の高温高湿下での安定性及び感度の点

から、高真空下、特に $10^{-5}\text{ Torr}$ 以下の蒸着が好ましい。

金属記録層の膜厚は、用途に応じて決められるが、約 $100\text{ \AA} \sim 5000\text{ \AA}$ 、特に $200\text{ \AA} \sim 600\text{ \AA}$ の範囲が好ましい。

本発明の部材は、この金属記録層の上層部に金属と金属化合物とから成る混合層を有する。

この混合層の形成に用いられる金属としては、金属化合物と混合膜をつくるものであればよく、好ましいものとしては、Al、Si、Sc、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Sr、Y、Zr、Nb、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sn、Sb、Ba、La、Hf、Ta、Re、Ir、Tl、Pb、Bi、Dy、Er、Gd、Nd、Pr、Sm の酸化物又はフッ化物をあげることができる。より好ましい金属化合物は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  などであり、特にガラス形成酸化物例えば  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  などは、非晶性で網目構造をとるので遮断性に優れ、金属記録層の酸化劣化を防ぎ、安定化に有効である。混合層の形成にはこれらの金属化合物の一層又は二層以上が適宜組合わされて用いられる。

他方、金属化合物としては、金属と混合膜を形成するものであればよく、好ましいものとしては、Be、B、Mg、Al、Si、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Sn、Zn、Ga、Ge、As、Sr、

Y、Zr、Nb、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sn、Sb、Ba、La、Hf、Ta、Re、Ir、Tl、Pb、Bi、Dy、Er、Gd、Nd、Pr、Sm の酸化物又はフッ化物をあげることができる。より好ましい金属化合物は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  などであり、特にガラス形成酸化物例えば  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  などは、非晶性で網目構造をとるので遮断性に優れ、金属記録層の酸化劣化を防ぎ、安定化に有効である。混合層の形成にはこれらの金属化合物の一層又は二層以上が適宜組合わされて用いられる。

本発明部材において、混合層は誘電媒質としての金属化合物中に、金属を照射光の波長よりもその径が小さい微粒子として分散する構造をしていることが好ましい。このような構造は、微粒子として分散する金属と支持体としての金属化合物との組合せを、分散金属の酸化物又はフッ化物の生成自由エネルギーが支持体金属化合物の生成自由エネルギーよりも大きい関係にあるものとした場

合に、比較的容易に得ることができる。

混合層の形成は、金属と金属化合物とをそれぞれ別個の蒸着用ポートあるいはエレクトロンビーム蒸着ルツボに置き、共蒸着又は共スパッタリングさせることにより行うことができる。また、金属と金属化合物との混合ペレットを用いて抵抗加熱方式、エレクトロンビーム蒸着方式、イオンプレーティング方式など公知の薄膜形成方式によつても行うことができる。これらのうち、真空蒸着方式が簡便にこの目的を達成できるので好ましく、 $10^{-5}$  Torr以下の高真空条件下においては、安定な混合層を得ることができる。

この混合層の厚さは、 $50\sim1000\text{ \AA}$ 、好ましくは $100\sim800\text{ \AA}$ の範囲であり、混合層中の金属微粒子の全体積は混合層全体の $10\sim80\%$ 、好ましくは $20\sim60\%$ の範囲である。この範囲を食み出ると、本発明の効果である連続発振出力が $10\text{ mW}$ 以下で、その発振波長が近赤外領域の波長である半導体レーザーを照射光源として利用することができなくなる。

この透明保護層は、機械的損傷の防止に役立つばかりでなく、適当な膜厚を設定すれば、反射率を低減させる作用を有するので記録用部材の感度上昇にも役立つ。

透明保護層は、有機高分子化合物を主体とした層で形成され、用いられる有機高分子化合物としては、例えばポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデンとアクリロニトリルとの共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリイミド、ポリビニルシンナメート、ポリイシブレン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリウレタン、ポリビニルチラール、フッ素ゴム、ポリアミド、ポリエステル、エポキシ樹脂、酢酸セルローズなどのポリマー、これらの変成ポリマー、コポリマーなどをあげることができ、これらは単独で又は混合物として用いられる。

特に、ポリエステル、フッ素ゴム、ポリ酢酸ビニル-ポリビニルチラール-ポリビニルアルコールの三元コポリマーが好ましく用いられる。

このような有機高分子化合物にシリコーンオイ

本発明において混合層は、低毒性金属記録層の上面に直接設けてもよく、他方、金属化合物安定化層を介して設けてもよい。この低毒性金属記録層と混合層との間に設ける金属化合物安定化層は、低毒性金属記録層の変質を防止するために設けるものである。

この金属化合物安定化層の形成に用いる金属化合物としては、Al、Ge、Zr、Si、Ti、Ce、Ta、La、Cr、Y、Dy、Er、Gd、Hf、Sm、Bi、Pb、Zn、Li、Mg、Sb、Pr、Ndの酸化物、窒化物又は弗化物などをあげることができる。この層の構成を異種金属化合物による二層構造とすることが、情報記録として形成される低毒性金属記録層の孔の形状を整えその安定性を図るうえで好ましい。また、この層の厚さは、 $10\sim1000\text{ \AA}$ 、特に $20\sim300\text{ \AA}$ の範囲が適当であり、層の形成には金属酸化物安定化層の形成方法と同様の方法を使用することができる。

本発明の部材は、混合層の上面に透明保護層を有していてもよい。

ル、帯電防止剤、架橋剤などを添加することは、膜強度、帯電防止性能の改良の点で好ましい。

透明保護膜層として、このような有機高分子化合物を主体とする層を2層以上重ねて用いてもよい。

透明保護膜層は、有機高分子化合物を主体とする成分を適当な溶媒に溶解して塗布するか、あるいは薄いフィルムとしてラミネートするなどの方法により形成され、膜厚は $0.1\sim10\text{ \mu}$ が適当である。

本発明の記録用部材は、低毒性で安定性にすぐれ、高感度であるばかりでなく、記録された情報の孔形状に乱れがなく、S/N比が高く、かつ微細なパターンを形成できるので、これをマスクとして用い、ホトレジストを感光させてビデオディスクのレプリカ用マスター板を作成することも可能である。また、照射光として、半導体レーザー、キセノンフラッシュランプ、アルゴンガスレーザー、その他可視領域、近赤外領域に発振波長をもつレーザーや各種ランプを使用することができる。

本発明の記録用部材に情報を記録する方法としては、レーザー光線をスポット、あるいは連続的に照射する方法及び適当なコントラストを有するマスクを通して、高強度のレーザー光線又はキセノンフラッシュランプの短パルス光線などで照射して画像を形成する方法などがあげられる。

上記のマスクとしては、クロムマスク、ドライシルバーフィルム、ジアゾフィルムなどが用いられる。

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、充てん率とは、混合層（全体を1とする）中で金属微粒子の占める体積の割合を意味する。

#### 実施例 1

キャスト法によつて作製した、表面平滑性のよいポリメチルメタクリレートの板を直径30cmのディスクに加工し、真空蒸着機槽内にセットする。ディスクは、装置の中央において回転できるようになつている。装置内には、回転の中心軸を中心として3つの加熱蒸着ポートと5つのルツボを持

ス端に変調したレーザー光で記録を行つた。レーザー光の照射された部分は、梢円形の孔が開孔し、その直径はほぼ1μmであつた。混合層を形成しないサンプルのレーザー光に対する記録閾値は、記録表面でのレーザー強度で9mWであつた。信号対雑音比（S/N比）は、スペクトルアナライザで1MHzのキャリア信号について測定したところ約25dBの値を得た。一方混合層を形成したサンプルについては、レーザー光の記録閾値は4mWであり、S/N比は約40dBであつた。

#### 実施例 2

蒸着機槽内の3つの加熱ポートに、それぞれBi、Sn、Ge、電子ビーム蒸着装置のルツボ内にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とGeO<sub>2</sub>を入れた。実施例1と同様に、ポリメチルメタクリレートのディスク上に2×10<sup>-6</sup>Torrの真空度で蒸着した。蒸着厚さ及びその順序はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を100Å、GeO<sub>2</sub>を100Å、Biを200Å、Snを200Å、GeO<sub>2</sub>を100Åの順とした。次に、混合層をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Geの同時蒸着により形成した。このとき混合層の膜厚は500Åとし、充てん率は

つ電子ビーム装置を備え、3つの加熱ポートにそれぞれ、Bi、SnとAuを入れ、電子ビーム蒸着装置のルツボには、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とMgOを入れた。装置内を2×10<sup>-6</sup>Torrの真空度とした後、基板回転速度を120rpmとし、まずSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を100Å、次いでBiを300Å、次にSnを100Åの厚さで蒸着した。最後に混合層を形成するために、MgOとAuを同時に一様な混合層を形成するように蒸着し、膜厚300Å、充てん率0.3の混合層を形成した。膜厚のモニターは水晶振動子法で行い、順次、自動的にプログラムされた順序でコントロールされ、蒸着操作は2分以内にそのすべてが終了した。この間、蒸着機槽内の真空度は2×10<sup>-6</sup>～3×10<sup>-6</sup>Torrを示し、酸化物の蒸着初期には4×10<sup>-6</sup>Torr台を示した。蒸着基板の意図的加熱は行つておらず、蒸着による基板温度上昇もほとんどなかつた。

次に、半導体レーザーの光を記録面上にレンズでビーム径1μmまで集光し、ディスクを450rpmの速度で回転させながら、500nsecのバル

0.3とした。こうして本発明の部材を得た。

比較例として、混合層を形成せずに、同構造のサンプルに反射防止層としてポリエステルの0.2μmの膜厚のポリマーをスピンドルにより塗布したものを作製した。

これらのサンプルを半導体レーザーで実施例1と同様に評価したところ、ポリマーをコートしたサンプルのレーザー記録の閾値は、4.5mWであつたが、混合層を形成したサンプルの閾値は3.5mWであり、孔は非常に良好な形状を示した。

このサンプルを高温高湿下に置き、加速劣化テストを行つた。混合層を形成したサンプルは、10数日後も感度、孔形状の変化は認められなかつたが、ポリマー層を形成したサンプルは、感度、孔形状ともやや劣化が認められた。また両サンプルとも、記録ずみの孔形状の劣化は認められなかつた。

#### 実施例 3

金属酸化物安定化層として、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、金属記録層としてBi、金属化合物安定化層としてGeO<sub>2</sub>を

選び、混合層としては  $\text{SiO}_2$  と Ni を用いた。実施例 1 と同様に、ポリメチルメタクリレートのディスク上に  $2 \times 10^{-6}$  Torr の真空中で蒸着した。各層の膜厚は、 $\text{La}_2\text{O}_3$  を  $100 \text{ \AA}$ 、Bi を  $400 \text{ \AA}$ 、 $\text{GeO}_2$  を  $100 \text{ \AA}$  とし、 $\text{SiO}_2$  と Ni の混合層は膜厚を  $350 \text{ \AA}$ 、充てん率は 0.4 とした。このものについて、半導体レーザー光により記録評価を行つたところ、記録閾値は、 $3.5 \text{ mW}$  であつた。記録孔形状もピット周囲について乱れなく形成された。

比較サンプルとして、 $\text{SiO}_2$  と Ni の混合層に代えて、 $\text{SiO}_2$   $1400 \text{ \AA}$  の反射防止層を形成したサンプルを作製した。このもののレーザー記録閾値は  $5.0 \text{ mW}$  であつた。記録孔形状は混合層を形成したサンプルに比べやや小さめであり、孔のエッジもやや乱れていた。

#### 実施例 4

金属酸化物安定化層として、 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$  の 2 層膜、金属記録層として Bi - Sn の積層膜、金属化合物安定化層として  $\text{GeO}_2$  を実施例 1 と同様に作成した。混合層としては  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Au}$  の混合

膜を用いた。積層は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を  $50 \text{ \AA}$ 、 $\text{GeO}_2$  を  $50 \text{ \AA}$ 、Bi を  $300 \text{ \AA}$ 、Sn を  $200 \text{ \AA}$ 、 $\text{GeO}_2$  を  $50 \text{ \AA}$  の順序で行い、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と Au は共蒸着により形成し、混合層の膜厚は  $400 \text{ \AA}$ 、充てん率は 0.5 とした。

このサンプルについて半導体レーザーにより記録評価を行つたところ、記録閾値は  $3.0 \text{ mW}$  であつた。また、記録孔形状も良好であり、孔エッジ部も乱れなく記録された。

高温高湿下での加速劣化テストでは、3週間後も感度孔形状の劣化は認められなかつた。

比較例として、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と Au の混合層のかわりに、ポリエステルポリマーを  $0.2 \mu\text{m}$  の膜厚にスピナー塗布し、反射防止膜としたところ、反射率は 52% であり、レーザー記録閾値は  $4.0 \text{ mW}$  であつた。

#### 実施例 5

金属酸化物安定化層として  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、金属記録層として Bi 単層、金属化合物安定化層として  $\text{GeO}_2$  を選び、混合層としては、 $\text{GeO}_2$  と Cr の混合層を用いた。積層は、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$  を  $80 \text{ \AA}$ 、Bi を  $300 \text{ \AA}$ 、

$\text{GeO}_2$  を  $80 \text{ \AA}$  の順序で行い、 $\text{GeO}_2$  と Cr の混合層は粉末を混合ペレット化し、エレクトロロンビーム蒸着により膜厚  $300 \text{ \AA}$ 、充てん率を 0.3 とした。

このものについて、半導体レーザー光により記録評価を行つたところ記録閾値は  $4.0 \text{ mW}$  であり、記録孔形状も良好で、孔エッジ部も乱れなく記録された。

比較サンプルとして、 $\text{GeO}_2$  と Cr 混合層を形成しないものを作製し、これにつき、レーザー記録閾値を測定したところ、 $9.0 \text{ mW}$  であつた。

#### 実施例 6

$120 \mu\text{m}$  のポリエスティルフィルム上に、金属酸化物安定化層として、 $\text{GeO}_2$  を  $50 \text{ \AA}$ 、金属記録層として Bi を  $300 \text{ \AA}$ 、Pb を  $50 \text{ \AA}$  設け、ついで金属化合物安定化層として、 $\text{GeO}_2$  を  $50 \text{ \AA}$  設けた。次に混合層として、 $\text{MgO}$  と Ag の混合膜を膜厚  $300 \text{ \AA}$ 、充てん率が 0.2 となるように、共スパッタリング法により形成した。混合膜以外の蒸着は  $2 \times 10^{-6}$  Torr の条件下で行つた。このフィルムに  $300 \text{ 本/mm}$  の解像力チャートを焼き付けたク

ロムマスクを密着させ、キセノンフラッシュランプを  $100 \mu\text{sec}$  のパルス幅で照射したところ、解像力は  $250 \text{ 本/mm}$  が得られた。またこのときの記録感度は、 $150 \text{ mJ/mm}^2$  であつた。比較例として、 $\text{MgO}$  と Ag の混合層に代えてフッ素ゴム（商品名テクノフロン）をメチルエチルケトンに溶解したものを塗布、乾燥し  $0.5 \mu\text{m}$  の厚さに設けたサンプルを作製した。このフィルムについても同様にクロムマスクを密着させキセノンフラッシュランプで焼き付けたところ、解像力は  $250 \text{ 本/mm}^2$  で本発明部材と同様であつたが、記録感度が  $400 \text{ mJ/mm}^2$  と混合層を形成した本発明部材フィルムに比べ 2 倍以上感度が悪かつた。

本発明部材サンプルの解像力の線のエッジはややギザギザであつたが、金属記録層の金属が玉状となり線内に残留することはなかつた。

これにより、マイクロファイシュー用記録材料や、レーザーを用いたファクシミリ、レーザー-COM 用記録材料への応用にも好適であることがわかつた。

# 手続補正書

特開昭57-27788(7)

昭和55年9月25日

特許出願人  
島田春樹 殿  
特許出願番号

1. 事件の表示 昭和55年 特許願 第102101号

2. 発明の名体 情報記録用部材

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪府大阪市北区豊島浜1丁目2番6号

氏 名 (003) 旭化成工業株式会社

代表者 宮崎輝

4. 代理人

〒104 東京都中央区銀座6丁目4番5号 土屋ビル5階

(7182) 弁理士 阿形明



5. 補正命令の日付 自発

6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

## 8. 補正の内容

- (1) 明細書第3ページ第6行目の「酸化度の変化」を「酸化度の変化などによる」に訂正します。
- (2) 同第5ページ下から第7行目の「 $\text{O}_2$ 」を「 $\text{Ca}$ 」に訂正します。
- (3) 同第6ページ第5行目の「 $\text{SiO}_2$ 」の次に「、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 」を加入します。
- (4) 同第7ページ下から第5行目の「 $\text{Al}_2$ 」の次に「、 $\text{Te}$ 」を加入します。
- (5) 同第9ページ第10行目の「 $\text{V}$ 」の次に「 $\text{Cr}$ 」を加入します。
- (6) 同第10ページ第5行目の「 $\text{SiO}_2$ 」の次に「 $\text{SnO}_2$ 」を加入します。
- (7) 同第11ページ第4行目の「共蒸着又は」を「共蒸着するか又は各物質を」に、第16行目の「この範囲…」から末行「…なくなる。」を次の文にそれぞれ訂正します。  
「この範囲をみ出ると、連続発振出力が10mW以下でその発振波長が近赤外領域の波長である半導体レーザーを照射光源として利用した場合など、

孔形状、感度等において期待するほどの効果を得られない。」

(8) 同第12ページ第8行目の「としては、」の次に以下の文章を加入します。

「 $\text{Be}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sc}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Ru}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Hf}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Re}$ 、 $\text{Ir}$ 、 $\text{TL}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Bi}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Sm}$ などの元素の酸化物、窒化物又はフッ化物を、特に好ましいものとしては、」

(9) 同第14ページ下から3行目の「キセノンフラッシュランプ、」を削除し、末行の「各種ランプ」を「キセノンフラッシュランプなどの各種ランプ」に訂正します。

(10) 同第20ページ第13行目の「ビンナー…」から第15行目「であつた。」を以下の文章に訂正します。

「ビンナー塗布したサンプルを作製した。このサンプルの半導体レーザーによる記録閾値は4.0mWであり、孔形状はほぼ良好であつたが、孔エッジ

部は混合層形成サンプルに比べ乱れが見られた。」

THIS PAGE BLANK (USPS)